

黄花菜的挥发性成分

王 鹏 吴 玉 丁靖坤

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

THE VOLATILE CONSTITUENTS OF HEMEROCALLIS CITRINA

WANG Peng, WU Yu, DING Jing-Kai

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词 挥发性成分, 黄花菜, 苯乙腈, 异氰基甲苯

Key words Volatile constituents, *Hemerocallis citrina*, Benzyl cyanide, Isocyan omethyl benzene

黄花菜(*Hemerocallis citrina* Baroni)系百合科萱草属植物, 又名金针菜。因其花色纯黄, 故名黄花菜。我国大部份地区有栽培, 为色、香、味、营养俱佳的传统家常蔬菜。有文献报道^[1], 其根含有多种萜醌类化合物及有毒成分萱草根素(hemerocallin), 毒素甲、乙等^[2]。药用功能为: 甘、凉、有毒。利尿消肿、清热、抗菌等。未见前人对其挥发性化学成分的研究。

材料与方法

本文研究样品: 鲜花, 采自 6 月份本所居家庭院栽种的黄花菜; 干花, 购于市售。

1. 鲜花、干花净油的提取制备

(1) 取鲜花, 在 -10°C 下以 $60-90^{\circ}\text{C}$ 重蒸石油醚冷浸 3 h 后, 过滤, 减压回收石油醚得浸膏。浸膏加无水乙醇经冷冻处理、脱腊后得净油 A-I。

(2) 各取鲜花及干花, 在常温下, 用同上的方法分别制得鲜花净油 A-II, 干花净油 A-III。

2. 精油的提取

鲜花及干花, 分别进行水中蒸馏, 以乙醚气态萃取水蒸汽蒸馏物而得: 鲜花精油 E-I, 干花精油 E-II。

3. 净油及精油的分析

所得 5 个样品, 直接进行气相色谱及色谱/质谱分析。

气相色谱分析: 仪器为岛津 GC-9A。SE-54 石英毛细管柱 ($30\text{m} \times 0.25\text{mm}$); 柱温 $80-200^{\circ}\text{C}$, 程序升温 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 进样温度 230°C , 进样量 $0.2\mu\text{l}$; 分流比 50: 1; FID 检测; 用 C-R3A 积分仪做面积归一化法定量。

色谱/质谱分析: 仪器为 Finnigan-4510GC/MS/DS 联用仪。色谱条件同前。质谱测定条件: EI-MS; 离子源温度 190°C ; 电子能量 70eV ; 发射电流 0.25mA ; 倍增器电压 1500V ; 扫描周期 1 秒。数据处理使用 INCOS 系统。各分离组分首先通过 NIH/EPA/MSDS 计算机谱库 (美国国家标准

局 NBS LIBRARY 谱库) 进行检索。并参考文献^[3-4] 以及对照本实验室用标准化合物制作的谱库对各质谱图进一步确认。

结果与讨论

1. 鲜花的 2 种净油和 1 种精油, 经色谱/质谱分析, 定性定量地鉴定了净油 A-I 30 个化合物, 净油 A-II 23 个化合物, 精油 E-I 21 个化合物。鉴定量各占总量的 96.57%, 97.71% 及 97.97%。3 个油样, 主要化学成分基本一致, 但含量上变化较大。主要为: t- β -罗勒烯、芳樟醇、苯乙腈、吡啶、 α -金合欢烯、橙花叔醇、丁酸金合欢酯、十九、二十一、二十三烷, 结果详见表 1。

2. 从 3 个鲜花油样中均检测到一个含量颇高的苯乙腈(氰代苄)。该化合物随提取温度由-10℃→常温→水蒸汽蒸馏的升高, 含量由 2.80%→7.09%→11.10% 增大。有资料^[5] 记载, 此化合物为一香料, 过去在人造橙花油, 橙花香精等中用。但如今在香料行业中, 该物质已经未用, 在天然精油中, 不太常见。此外, 仅从鲜花净油 A-I 中, 发现一个含量为 0.39% 的异氰基甲苯。该化合物没有香料应用报导, 也未见天然挥发油中报道过。

表 1 黄花草挥发性化学成分

Table 1 The chemical constituents of volatility from *Hemerocallis citrina*

No	Compounds	Retention time(min)	A-I %	A-II %	E-I %	E-II %
1	2,4-二甲基庚烷 2,4-dimethyl heptane	2:49	0.08	0.04		
2	5-甲基-1-庚烯 5-methyl-1-heptene	3:08	0.03			
3	2-呋喃甲醇 2-furanmethanol	3:23				35.59
4	α -侧柏烯 α -thujene	4:11				11.85
5	α -蒎烯 α -pinene	4:16	0.04	0.01	0.15	
6	7-辛烯-4-醇 7-octen-4-ol	4:41				3.29
7	己酸 hexanoic acid	4:48				0.69
8	乙酸 2-呋喃甲醇酯 2-furanmethanyl acetate	4:56				1.09
9	癸烷 decane	5:17	0.04			
10	2,6-二甲基壬烷 2,6-dimethyl nonane	5:21	0.06			
11	柠檬烯 limonene	5:39				0.95
12	1,8-桉叶素 1,8-cineole	5:43				0.30
13	顺- β -罗勒烯 c- β -ocimene	5:51	0.13	0.17	0.26	
14	苯乙醛 phenylacetaldehyde	5:53				4.10
15	反- β -罗勒烯 t- β -ocimene	6:05	1.71	2.38	3.36	
16	顺-2-壬烯-1-醇 cis-2-nonen-1-ol	6:15				0.49
17	辛酸 octanoic acid	6:25				0.42
18	3,7-二甲基-1-辛醇 3,7-dimethyl-1-octanol	6:41	0.02	0.01	0.13	
19	苯甲酸甲酯 methyl benzoate	6:56				0.57
20	3,3-二甲基丁酸 3,3-dimethyl butanoic acid	7:02				4.54
21	3,3-二甲基壬烷 3,3-dimethyl nonane	7:09	0.01	0.01	0.07	
22	芳樟醇 linalool	7:18	4.52	7.49	9.19	
23	2-甲基-6-乙基辛烷 2-methyl-6-ethyl octane	7:28	0.06	0.07	0.07	
24	β -苯乙醇 β -phenyl ethyl alcohol	7:49	0.03	0.04		1.06
25	樟脑 camphor	8:09				0.23
26	2-壬醛 2-nonanal	8:18				2.26
27	苯乙腈 benzyl cyanide	8:27	2.8	7.09	11.10	
28	壬醇 nonanol	8:32				1.30
29	α -松油醇 α -terpineol	9:11				1.09
30	癸酸 decanoic acid	11:06				0.55

续 表 1

31	香叶醇 geraniol	11:26	0.11	0.13	0.27	
32	茴香脑 anethole	11:32				0.27
33	乙酸龙脑酯 bornyl acetate	11:36				0.20
34	异氰基甲苯 isocyanomethyl benzene	12:24	0.39			
35	4,6,8-三甲基-1-壬烯 4,6,8-trimethyl-1-nonene	12:33	0.59			
36	2-丙基庚醇 2-propyl-1-heptanol	12:48	0.18			
37	吲哚 indole	13:30	1.29	0.93	2.52	
38	香荆芥酚 carvacrol	13:47				2.23
39	2,4,5-三甲基-1-异戊基苯 2,4,5-trimethyl-1-isopentyl benzene	14:27	0.10		0.30	
40	顺-桂酸甲酯 cis-methyl cinnamate	15:27	0.08	0.03	0.12	
40	桂酸乙酯 ethyl cinnamate	16:14				0.22
41	十五烷 pentadecane	17:05				0.45
42	2,6-二特丁基对甲酚 2,6-ditertbutyl-4-methylphenol	17:32			3.09	1.18
43	3,5,5-三甲基-2(5H)-呋喃酮 3,5,5-trimethyl-2(5H)-furanone	17:39		0.53		0.29
44	α -香柠檬烯 α -bergamatenene	18:45	0.23		1.23	
45	α -金合欢烯 α -farnesene	19:16	1.05	3.68	9.19	
46	橙花叔醇 nerolidol	22:40	12.52	15.41	35.46	
47	肉豆蔻酸 myristic acid	24:33				0.57
48	十八烷 octadecane	24:59				0.15
49	1-十六醇 1-hexadecanol	27:21				0.50
50	金合欢醇 farnesol	30:47	1.31	0.69	1.86	
51	棕榈酸 palmitic acid	37:52				11.96
52	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	45:03	6.63	8.49	1.00	0.20
53	乙酸金合欢酯 farnesyl acetate	51:10	1.04	0.70		
54	十九烷 nonadecane	57:55	19.11	16.54		0.16
55	二十一烷 heneicosane	70:28	14.10	10.95	1.45	2.52
56	丁酸金合欢酯 farnesyl butyrate	77:05	10.46	14.67	10.39	
57	二十三烷 tricosane	90:58	11.80	7.55	6.68	

* 鲜花净油 A-I, A-II; 鲜花精油 E-I, 干花精油 E-II.

3. 从市售干黄花菜中提取的净油 A-III 与精油 E-II, 经分析, 二者相比, 化学成分基本相同, 但与鲜花比较成份差异较大。干花油样的主成分为: 2-呋喃甲醇、 α -蒎烯、7-辛烯-4-醇、苯乙醛、3, 3-二甲基丁酸、壬醛、香荆芥酚、棕榈酸、二十一烷。未发现苯乙腈及异氰基甲苯这两个化合物。

4. 净油与精油的香气, 经评定为: 甜而清鲜, 似橙花样的花香, 带辛香, 浊香较显, 微有豆香。香气浓郁, 稍闷。

净油 A-I: 香气柔和, 花香较显。

净油 A-II: 香气较低温的偏清。

净油 A-III: 蜜甜带鲜的花香, 稍带酸气, 与干黄花菜的香气相近。

精油 E-I: 香气较净油 A-I 更清、更粗。

精油 E-II: 似净油 A-III, 但花香更清甜。

参 考 文 献

[1] 新华本草纲要(第二册). 上海: 科学技术出版社, 1991. 530—531.

[2] 上海寄生虫病研究所. 科学通报, 1974, (2): 93.

- [3] Heller S R, George W A. EPI/NIH mass spectral data base, Vol. 1—2, sup. 1, USGPO, Washington, 1980.
- [4] Yukawa Y. Spectral atlas of terpenes and the related compounds. Inc. Tokyo, Hirokawa publishing company, 1973.
- [5] 钮竹安编译, 屠伯范校订. 香料手册. 北京: 轻工业出版社, 1958.10: 39.

* * * * *

云南植物研究 1994; 16 (4): 434—436

Acta Botanica Yunnanica

臭灵丹中的黄酮醇成分

李顺林 丁靖坤

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室, 昆明 650204)

THE FLAVONOLS FROM LAGGERA PTERODONTA

LI Shun-Lin, DING Jing-Kai

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,
Kunming 650204)

关键词 四棱峰属, 臭灵丹, 黄酮醇

Key words *Laggera*, *L. pterodonta*, Flavonols

臭灵丹 [*Laggera pterodonta* (DC.) Benth] 系菊科、四棱峰属植物, 在云南民间作为抗菌消炎的良药, 被广泛用于治疗感冒、咽喉炎、支气管炎、疟疾等。药理活性证明具有抗肿瘤活性^[1]。为寻找其活性成分, 我们对该植物的化学成分进行了研究。从云南芒市产臭灵丹中分离和鉴定了 4 个黄酮醇化合物, 经各种光谱数据及化学方法确定, 依次为化合物喷杜素 (pendultin) (1), 5-羟基-3,4',6,7-四甲氧基-黄酮 (5-hydroxy-3,4',6,7-tetramethoxyflavone) (2), 金腰素乙 (chrysosptertin B) (3) 和洋艾素 (artemitin)。这 4 个化合物均系首次从该植物中得到。

化合物(1) 黄色针状结晶 (丙酮), mp 214—216℃; 质谱 (m/e): 344 (M^+); 红外光谱 (IR) 1645—1175 cm^{-1} 处的几个强而宽的吸收峰表现为特征的黄酮类化合物。¹H NMR 上 δ 8.19 和 7.29 ppm 两组二重峰 ($J=7.2Hz$) 表明其 B 环上为 4' 位单取代, 质谱 (MS) $m/e=121$ 的特征碎片离子峰表明 4' 位为 OH 取代。¹³C NMR δ 91.38 ppm 表明 8 位未被含氧基团取代, 其余和一个 OH 和三个 OCH₃ 应分别在 3, 5, 6, 7 四个位置。紫外光谱的 I 带 (λ_{max} 341 nm) 加入甲醇钠后红移了 50nm, 加入醋酸钠后也红移了 50 nm, 但强度降低。这与文献报道的化合物 penduletin 的紫外和紫外反应光谱完全一致^[2], 且熔点也一致。因此确定化合物 (1) 为 penduletin。结构为 4'-5-二羟基-3,6,7-三甲氧基黄酮。

化合物(2) 黄色细针状结晶 (甲醇), mp 173—174℃; 质谱 (m/e): 358 (M^+); (2) 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 和 (1) 非常相似, 发现仅是一个 OH 换成了 OCH₃, 质谱 (MS) $m/e=135$ 的碎片峰表明是 4' 位和 OH